

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/006687

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

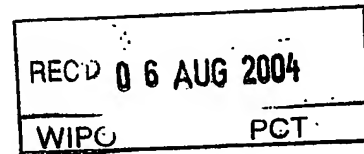
11.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   5 月 1 2 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 3 3 6 9 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 3 3 6 9 3 ]



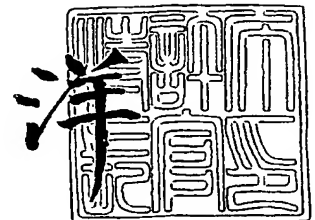
出 願 人            日本ペイント株式会社  
Applicant(s):        後藤電子 株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   7 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 3 7 5 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 03-00087

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 3/10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 19 番 17 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 川浪 俊孝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 19 番 17 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 坂本 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 19 番 17 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 田中 秀典

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 19 番 17 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 森近 和生

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 19 番 17 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 斉藤 孝夫

【発明者】

【住所又は居所】 山形県寒河江市柴橋字台下 734 の 1 後藤電子株式会社

【氏名】 後藤 芳英

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 山形県寒河江市柴橋字台下 7 3 4 の 1 後藤電子株式会社  
社

**【氏名】** 後藤 大樹

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000230054

**【氏名又は名称】** 日本ペイント株式会社

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 598146850

**【氏名又は名称】** 後藤電子株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100086586

**【弁理士】** )

**【氏名又は名称】** 安富 康男

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100120019

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 八木 敏安

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 033891

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

**【物件名】** 要約書 1

**【包括委任状番号】** 0116684

**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 真四角線の塗装方法及び真四角線の絶縁電線

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン電着塗料を用いてカチオン電着塗装を行うことによって絶縁皮膜を形成する工程からなる真四角線の塗装方法であって、前記カチオン電着塗料は、電子により水和官能基が直接還元され、不導体化されることにより皮膜が析出する樹脂組成物を含有してなるものであり、前記カチオン電着塗料は、架橋樹脂粒子を含有するものであることを特徴とする真四角線の塗装方法。

【請求項2】 架橋樹脂粒子は、電子により水和官能基が直接還元され、不導体化される請求項1記載の真四角線の塗装方法。

【請求項3】 架橋樹脂粒子の含有量は、0.5～40質量%である請求項1又は2記載の真四角線の塗装方法。

【請求項4】 架橋樹脂粒子は、オニウム基を有する樹脂を乳化剤として $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合することにより得られるものである請求項1、2又は3記載の真四角線の塗装方法。

【請求項5】 オニウム基を有する樹脂は、オニウム基を1分子あたり2～15個有するものである請求項4記載の真四角線の塗装方法。

【請求項6】 オニウム基を有する樹脂は、アクリル樹脂又はエポキシ樹脂である請求項4又は5記載の真四角線の塗装方法。

【請求項7】 オニウム基は、アンモニウム基又はスルホニウム基である請求項4、5又は6記載の真四角線の塗装方法。

【請求項8】 アンモニウム基又はスルホニウム基を有するアクリル樹脂又はエポキシ樹脂は、エポキシ基を有するアクリル樹脂又はエポキシ樹脂に3級アミン化合物又はスルフィドと有機酸とを加えて4級アンモニウム化又は3級スルホニウム化することにより得られるものである請求項7記載の真四角線の塗装方法。

【請求項9】 エポキシ基を有するアクリル樹脂又はエポキシ樹脂の数平均分子量は、2000～20000である請求項8記載の真四角線の塗装方法。

【請求項10】 樹脂組成物は、スルホニウム基とプロパルギル基とを有するも

のである請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の真四角線の塗装方法。

【請求項 11】 樹脂組成物は、前記樹脂組成物の固形分 100 g あたり、スルホニウム基を 5～400 ミリモル及びプロパルギル基を 10～495 ミリモル含有し、かつ、スルホニウム基及びプロパルギル基の合計含有量が 500 ミリモル以下である請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の真四角線の塗装方法。

【請求項 12】 樹脂組成物は、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂又はノボラックフェノール型エポキシ樹脂を骨格とし、かつ、数平均分子量が 700～5000 であるエポキシ樹脂からなるものであって、前記樹脂組成物の固形分 100 g あたり、スルホニウム基を 5～250 ミリモル及びプロパルギル基を 20～395 ミリモル含有し、かつ、スルホニウム基及びプロパルギル基の合計含有量が 400 ミリモル以下である請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 又は 11 記載の真四角線の塗装方法。

【請求項 13】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 又は 12 記載の真四角線の塗装方法により得られることを特徴とする真四角線の絶縁電線。

【請求項 14】 請求項 13 記載の真四角線の絶縁電線から得られることを特徴とする巻き線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、真四角線の塗装方法及び真四角線の絶縁電線に関する。

【0002】

【従来の技術】

電気・電子機器等の分野において、絶縁電線が広く使用されている。この絶縁電線は、一般的に、導体上に保護と絶縁のための絶縁皮膜が形成された構造を有するものであり、従来から広く使用されている電着塗料を電着塗装することによって絶縁電線を製造することも行われている（例えば、特許文献 1 及び特許文献 2

参照)。

#### 【0003】

一方、絶縁電線の占積率を増加させることにより、電線の有する機能を向上させることを目的として、真四角線等のエッジ部を有する電線が開発され、この電線を被塗物とする絶縁電線が開発されている。真四角線の電線により得られる絶縁電線は、例えば、マグネットワイヤ等として使用される場合には、小型化、軽量化することができたり、より強い磁力が得られたり、電流が大きくなったり、放熱性に優れていたりすることから、近年注目されている（例えば、特許文献3参照）。

#### 【0004】

しかしながら、被塗物が真四角線のようなエッジ部を有するものである場合には、形成される絶縁皮膜がエッジ部とエッジ部以外の平坦部とで均一膜厚とならず、エッジ部において膜厚が小さいものとなってしまう、結果として、十分な絶縁性を有する真四角線の絶縁電線を得ることができない場合がある。

#### 【0005】

従って、真四角線のようなエッジ部を有する被塗物に対して、平坦部だけでなくエッジ部にも十分な膜厚で絶縁皮膜を形成することができ、高い絶縁性を有する真四角線の絶縁電線を得ることができるような塗装方法の開発が望まれていた。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開昭48-49826号公報

##### 【特許文献2】

特開平3-159014号公報

##### 【特許文献3】

特開平4-12407号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、高い絶縁破壊電圧を有する真四角線の絶縁電線を得ることができる真四角線の塗装方法を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、カチオン電着塗料を用いてカチオン電着塗装を行うことによって絶縁皮膜を形成する工程からなる真四角線の塗装方法であって、上記カチオン電着塗料は、電子により水和官能基が直接還元され、不導体化されることにより皮膜が析出する樹脂組成物を含有してなるものであり、上記カチオン電着塗料は、架橋樹脂粒子を含有するものであることを特徴とする真四角線の塗装方法である。

## 【0009】

上記架橋樹脂粒子は、電子により水和官能基が直接還元され、不導体化されるものであることが好ましい。

上記架橋樹脂粒子の含有量は、0.5～40質量%であることが好ましい。

## 【0010】

上記架橋樹脂粒子は、オニウム基を有する樹脂を乳化剤として $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合することにより得られるものであることが好ましい。

上記オニウム基を有する樹脂は、オニウム基を1分子あたり2～15個有するものであることが好ましい。

上記オニウム基を有する樹脂は、アクリル樹脂又はエポキシ樹脂であることが好ましい。

## 【0011】

上記オニウム基は、アンモニウム基又はスルホニウム基であることが好ましい。

上記アンモニウム基又はスルホニウム基を有するアクリル樹脂又はエポキシ樹脂は、エポキシ基を有するアクリル樹脂又はエポキシ樹脂に3級アミン化合物又はスルフィドと有機酸とを加えて4級アンモニウム化又は3級スルホニウム化することにより得られるものであることが好ましい。

上記エポキシ基を有するアクリル樹脂又はエポキシ樹脂の数平均分子量は、2000～20000であることが好ましい。

## 【0012】

上記樹脂組成物は、スルホニウム基とプロパルギル基とを有するものであること

が好ましい。

上記樹脂組成物は、上記樹脂組成物の固形分 100 g あたり、スルホニウム基を 5～400 ミリモル及びプロパルギル基を 10～495 ミリモル含有し、かつ、スルホニウム基及びプロパルギル基の合計含有量が 500 ミリモル以下であることが好ましい。

#### 【0013】

上記樹脂組成物は、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂又はノボラックフェノール型エポキシ樹脂を骨格とし、かつ、数平均分子量が 700～5000 であるエポキシ樹脂からなるものであって、上記樹脂組成物の固形分 100 g あたり、スルホニウム基を 5～250 ミリモル及びプロパルギル基を 20～395 ミリモル含有し、かつ、スルホニウム基及びプロパルギル基の合計含有量が 400 ミリモル以下であることが好ましい。

#### 【0014】

本発明はまた、上記真四角線の塗装方法により得られることを特徴とする真四角線の絶縁電線でもある。

さらに、本発明は、上記真四角線の絶縁電線から得られること特徴とする巻き線でもある。

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0015】

本発明の真四角線の塗装方法は、真四角線を用いるものであるため、その形状により、被塗物として丸電線を用いた絶縁電線に比べて、占有率を大幅に向上させることができるものである。また、従来の電着塗料を用いて真四角線に絶縁皮膜を形成しようとしても、エッジ部とエッジ部以外の平坦部とで均一膜厚とならずエッジ部において膜厚が小さいものとなるため、得られる絶縁電線の断面形状が真四角線の形状と異なるものとなってしまう、真四角線を用いることだけで、占有率を充分に向上させることが困難であった。一方、本発明の真四角線の塗装方法は、架橋樹脂粒子を含有するカチオン電着塗料を用いてカチオン電着塗装を行うことにより、真四角線の平坦部だけでなくエッジ部においても十分な膜厚を有する絶縁皮膜を形成することができる。従って、本発明の真四角線の塗装方法を



用いると、真四角線の絶縁電線の製造の際に、断面形状の変化が少ないため、得られる真四角線の絶縁電線の占有率を向上させることができる。このため、得られる真四角線の絶縁電線をマグネットワイヤ等として使用する場合には、被塗物として同容積の丸電線を用いる場合に比べて、小型化や軽量化することができ、また、より強い磁力が得ることができる。更に、電流を大きくすることができ、放熱性を向上させることもできるため、より好適に用いることができる。

#### 【0016】

上記架橋樹脂粒子は、上記カチオン電着塗料中において、塗料にチクソトロピー性を付与する機能を有するものである。このため、塗布した皮膜を焼き付け硬化して絶縁皮膜を形成する際に、真四角線の平坦部もエッジ部も充分に被覆された絶縁皮膜を形成することができ、結果として、高い絶縁破壊電圧を有する真四角線の絶縁電線を得ることができる。

#### 【0017】

例えば、上記架橋樹脂粒子を含有するカチオン電着塗料を用いて電着塗装を行った場合には、上記架橋樹脂粒子が有するチクソトロピー性を付与する機能により、真四角線の表面全体、即ち、エッジ部を含む表面全体に絶縁皮膜が充分に被覆され、得られる真四角線の絶縁電線に高い絶縁破壊電圧を付与することができる。

#### 【0018】

上記カチオン電着塗料が架橋樹脂粒子を含有しないものである場合や、非架橋樹脂粒子を含有するものである場合には、エッジ部を充分に被覆することができないために、高い絶縁破壊電圧を有する真四角線の絶縁電線を得ることができない場合がある。

#### 【0019】

本発明の真四角線の塗装方法において、架橋樹脂粒子を含有するカチオン電着塗料を用いて電着塗装を行うことによって得られた真四角線の絶縁電線の概念図の一例を図1に示す。図1は、真四角線1の上に、カチオン電着塗料の電着塗装によって形成される絶縁皮膜2が形成された真四角線の絶縁電線3を示している。架橋樹脂粒子を含有するカチオン電着塗料を使用する場合に得られる真四角線の

絶縁電線 3 は、真四角線 1 の平坦部においてもエッジ部 4 においても、絶縁皮膜 2 が十分に形成されているものである。従って、このような塗装方法により得られる真四角線の絶縁電線 3 は、高い絶縁破壊電圧を有するものである。

#### 【0020】

一方、図 2 は、架橋樹脂粒子を含有しないカチオン電着塗料を用いて絶縁皮膜を形成することによって得られた真四角線の絶縁電線の概念図の一例を示したものである。架橋樹脂粒子を含有しないカチオン電着塗料を使用する場合に得られる真四角線の絶縁電線 5 は、真四角線 1 の平坦部 6 においては絶縁被膜 2 が十分に形成されているが、エッジ部 4 において、絶縁皮膜 2 が十分に形成されていないものである。従って、このような塗装方法により得られる真四角線の絶縁電線 5 は、本発明の真四角線の塗装方法により得られるものに比べて、絶縁破壊電圧が小さいものである。

#### 【0021】

上記架橋樹脂粒子としては特に限定されず、当業者によってよく知られている、乳化能を有する樹脂と重合開始剤との存在下に、水性媒体中で重合性単量体を乳化重合しながら架橋させる、いわゆるエマルジョン法により得られるもの、及び、有機溶媒と有機溶媒に可溶な分散安定樹脂との混合液中で、重合性単量体を共重合しながら架橋させる、いわゆる NAD 法により得られるもの等を挙げることができる。ここで、上記 NAD 法によって得られる場合は、共重合して架橋した重合性単量体と分散安定樹脂とを含めたものを架橋樹脂粒子という。

#### 【0022】

上記架橋樹脂粒子の体積平均粒子径としては、具体的には、下限  $0.05\ \mu\text{m}$ 、上限  $1\ \mu\text{m}$  であることが好ましい。 $0.05\ \mu\text{m}$  未満であると、エッジ部の被覆が不十分になるおそれがあり、 $1\ \mu\text{m}$  を超えると絶縁皮膜の外観が低下するおそれがある。更に好ましくは、下限  $0.07\ \mu\text{m}$ 、上限  $0.5\ \mu\text{m}$  である。この体積平均粒子径の調節は、例えば、重合性単量体の組成や重合条件を調整することにより可能である。上記体積平均粒子径は、例えば、レーザー光散乱法等によって決定することができる。

#### 【0023】

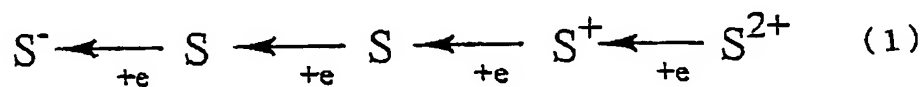
上記架橋樹脂粒子は、電子により水和官能基が直接還元され、不導体化されるものであることが好ましい。このような架橋樹脂粒子を使用することによって、良好なチクソトロピー性を付与できる。これにより、真四角線のエッジ部においても、絶縁皮膜を十分に形成することができ、高い絶縁破壊電圧を有する絶縁電線を得ることができる。

#### 【0024】

本発明において、電圧の印加により引き起こされる上記架橋樹脂粒子の陰極での析出機構は、下記式(1)で表されるものであり、電極上で架橋樹脂粒子(基質; 式中、「S」で表す。)が有する水和官能基に電子を供給することにより不導体化して析出する。

#### 【0025】

##### 【化1】



#### 【0026】

即ち、上記式(1)で表された反応が起こることによって、陰極上において、カチオン電着塗料中の架橋樹脂粒子に存在する水和官能基が直接還元され、不溶化することにより析出することになる。これによって析出した皮膜は、高い絶縁破壊電圧を有するものである。

#### 【0027】

上記架橋樹脂粒子としては、なかでも、オニウム基を有する樹脂を乳化剤として、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合することにより得られるものであることが好ましい。このような架橋樹脂粒子を含有させることにより、平坦部及びエッジ部への絶縁皮膜の被覆をより充分に行うことができ、より高い絶縁破壊電圧を有する真四角線の絶縁電線を得ることができる。

#### 【0028】

上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物は、通常、樹脂粒子を架橋させるために、分子内に $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和結合を2個以上有するポリ(メタ)

アクリレートを含んでいる。上記分子内に  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和結合を 2 個以上有するポリ (メタ) アクリレートの含有量は、上記  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物の全固形分 100 質量%に対して、下限 5 質量%、上限 15 質量%であることが好ましい。5 質量%未満であると、樹脂粒子の架橋が十分に進行せず、また、15 質量%を超えると、樹脂粒子の架橋が進みすぎ、得られる絶縁皮膜の物性が低下するおそれがある。

#### 【0029】

上記分子内に  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和結合を 2 個以上有するポリ (メタ) アクリレートとしては、例えば、2 価以上のアルコールに複数個の (メタ) アクリル酸がエステル結合している構造を有する化合物等を挙げることができる。上記 2 価以上のアルコールに複数個の (メタ) アクリル酸がエステル結合している構造を有する化合物としては、例えば、ジ (メタ) アクリル酸エチレングリコール、ジ (メタ) アクリル酸トリエチレングリコール、ジ (メタ) アクリル酸ネオペンチルグリコール、ジ (メタ) アクリル酸テトラエチレングリコール、トリ (メタ) アクリル酸トリメチロールプロパン等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

#### 【0030】

上記  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物は、上記ポリ (メタ) アクリレート以外に、一般的な  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーを含んでいる。上記一般的な  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーとしては、反応性官能基を有するものと有しないものとを挙げることができる。

#### 【0031】

上記反応性官能基を有する  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシブチル、アリルアルコール、メタクリルアルコール、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチルと  $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加物等の水酸基を有するもの；(メタ) アクリル酸グリシジル等のエポキシ基を有するもの等を挙げることができる。

#### 【0032】

上記反応性官能基を有する  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーが上記  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物中に含まれている場合には、上記反応性官能基を有する  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーの含有量は、上記  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物 100 質量%に対して、20 質量%以下であることが好ましい。20 質量%を超えると、得られる塗膜の耐水性が低下するおそれがある。また、そのときの上記  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物の水酸基価又はエポキシ価は、ともに 20 以下であることが好ましい。20 を超えると、得られる塗膜の耐水性が低下したり、絶縁性が低下するおそれがある。

### 【0033】

一方、上記反応性官能基を有しない  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーとしては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸  $n$ -プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸  $n$ -ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸  $t$ -ブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸  $t$ -ブチルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタジエニル、(メタ) アクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニル等の (メタ) アクリル酸エステル；(メタ) アクリルアミド、 $N$ -メチロール (メタ) アクリルアミド、 $N$ -ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、 $N$ ,  $N$ -ジメチル (メタ) アクリルアミド、 $N$ ,  $N$ -ジブチル (メタ) アクリルアミド、 $N$ ,  $N$ -ジオクチル (メタ) アクリルアミド、 $N$ -モノブチル (メタ) アクリルアミド、 $N$ -モノオクチル (メタ) アクリルアミド、2, 4-ジヒドロキシー-4'-ビニルベンゾフェノン、 $N$ -(2-ヒドロキシエチル) アクリルアミド、 $N$ -(2-ヒドロキシエチル) メタクリルアミド等の重合性アミド化合物；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルケトン、 $t$ -ブチルスチレン、パラクロロスチレン、ビニルナフタレン等の重合性芳香族化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の重合性ニトリル；エチレン、プロピレン等；ビニルエステル（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の  $\alpha$ -オレフィン）；ブタジエン、イソプレン等のジエン等を挙げることができる。

## 【0034】

上記架橋樹脂粒子を得るための乳化重合で乳化剤として用いられるオニウム基を有する樹脂は、オニウム基の個数が1分子あたり、2～15個であることが好ましい。上記個数が1分子当たり2個未満であると、分散安定性が低下するおそれがあり、また、15個を超えると、得られる絶縁皮膜の耐水性が低下するおそれがある。なお、オニウム基としては、アンモニウム基又はスルホニウム基等を挙げることができるが、耐水性の観点からアンモニウム基が好ましい。

## 【0035】

上記アンモニウム基又はスルホニウム基を有する樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等を挙げることができるが設計の観点からアクリル樹脂又はエポキシ樹脂であることが好ましい。上記アクリル樹脂又はエポキシ樹脂は、種々の方法で得ることができるが、エポキシ基を有するアクリル樹脂又はエポキシ樹脂に3級アミン化合物又はスルフィドと有機酸とを加えて4級アンモニウム化又は3級スルホニウム化することにより、容易に得ることができる。なお、この4級アンモニウム化又は3級スルホニウム化は、3級アミン化合物又はスルフィドと有機酸とを先に混合しておき、この混合物を4級アンモニウム化剤又は3級スルホニウム化剤として、エポキシ基を有するアクリル樹脂又はエポキシ樹脂に加えることによって行ってもよい。

## 【0036】

4級アンモニウム化又は3級スルホニウム化に用いられるエポキシ基を有するアクリル樹脂は、(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基を有する $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーとその他の $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーとからなるモノマー混合液を常法によって重合することにより得ることができる。この4級アンモニウム化又は3級スルホニウム化の方法では、エポキシ基を3級アミン化合物又はスルフィドで開環してオニウム基とするので、上述したオニウム基の個数に応じて、エポキシ基を有する $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーの量を決定することができる。上記その他の $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーは、例えば、上述した $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物における上記一般的な $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーである。

## 【0037】

上記エポキシ樹脂としては、1分子中に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有するものが好適に用いられ、例えば、エピビスエポキシ樹脂、これをジオール、ジカルボン酸、ジアミン等により鎖延長したもの；エポキシ化ポリブタジエン；ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂；ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂；ポリグリシジルアクリレート；脂肪族ポリオール又はポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル；多塩基性カルボン酸のポリグリシジルエステル等のポリエポキシ樹脂を挙げることができる。なかでも、硬化性を高めるための多官能基化が容易であるので、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂、ポリグリシジルアクリレートが好ましい。なお、上記エポキシ樹脂の一部は、モノエポキシ樹脂であってもかまわない。

## 【0038】

上記エポキシ基を有するアクリル樹脂又はエポキシ樹脂の数平均分子量は、2000～20000であることが好ましい。上記数平均分子量が2000未満であると、エッジ部における被覆が不十分になるおそれがあり、20000を超えると、乳化剤の粘度上昇の問題が生じるおそれがある。

## 【0039】

上記アンモニウム基をアクリル樹脂又はエポキシ樹脂に導入するための3級アミン化合物としては特に限定されず、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等を挙げることができる。なお、上記3級アミン化合物の量は、導入するアンモニウム基の量に合わせて決定することができる。

## 【0040】

上記スルホニウム基をアクリル樹脂又はエポキシ樹脂に導入するためのスルフィドとしては特に限定されず、例えば、脂肪族スルフィド、脂肪族一芳香族混合スルフィド、アラルキルスルフィド、環状スルフィド等を挙げることができる。具体的には、例えば、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジヘキシルスルフィド、ジフェニルスルフィド、エチルフェニルスルフィド、テトラメチレンスルフィド、ペンタメチレンスルフィド、チオジエタノー

ル、チオジプロパノール、チオジブタノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-プロパノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-ブタノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-3-ブトキシ-1-プロパノール等を挙げることができる。

#### 【0041】

4級アンモニウム化又は3級スルホニウム化に用いられる有機酸としては特に限定されず、例えば、ギ酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、ホウ酸、酪酸、ジメチロールプロピオン酸、塩酸、硫酸、リン酸、N-アセチルグリシン、N-アセチル- $\beta$ -アラニン等を挙げることができるが、乳化時の安定性の点で、乳酸、酢酸、ジメチロールプロピオン酸が好ましい。

#### 【0042】

この4級アンモニウム化又は3級スルホニウム化において、エポキシ基を有するアクリル樹脂又はエポキシ樹脂中のエポキシ基、3級アミン化合物又はスルフィド、有機酸の量はモル比で1/1/1~1/1/2であることが好ましい。4級アンモニウム化及び3級スルホニウム化反応は、一般的に2~10時間かけて行われ、必要に応じて60~100℃に加熱してもよい。

#### 【0043】

本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる架橋樹脂粒子は、上述したようにして得られるオニウム基を有する樹脂を乳化剤として、乳化重合を行うことにより得ることができる。乳化重合としては、通常よく知られている方法を用いて行うことができる。例えば、水、又は、必要に応じてアルコール等のような有機溶剤を含む水性媒体中に乳化剤を溶解させ、加熱攪拌下、上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物及び重合開始剤を滴下することにより行うことができる。乳化剤と水とを用いて予め乳化した、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を同様に滴下してもよい。

#### 【0044】

上記乳化重合は、水性媒体中に乳化剤を溶解させ、加熱攪拌下、重合開始剤を滴下した後、一部の上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーをまず滴下し、その後、乳化剤と水とを用いて予め乳化した、残りの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマ



一混合物を滴下する方法で行うことが好ましい。この方法で行うことにより、目的とする粒子径からのバラツキが少なくなり、好ましい架橋樹脂粒子を得ることができる。

#### 【0045】

上記重合開始剤としては特に限定されないが、好ましくは、アゾ系の油性化合物（例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等）；水性化合物（例えば、アニオン系の4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビス（N-（2-カルボキシエチル）-2-メチルプロピオンアミジン）、カチオン系の2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン））；レドックス系の油性過酸化物（例えば、ベンゾイルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルパーベンゾエート等）；水性過酸化物（例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）を挙げることができる。

#### 【0046】

上記乳化剤として、上述したオニウム基を有する樹脂を用いる。また、更に当業者に通常使用されているものや反応性乳化剤、例えば、アントックス（Antox）MS-60（日本乳化剤社製）、エレミノールJS-2（三洋化成工業社製）、アデカリアソープNE-20（旭電化社製）、アクアロンHS-10（第一工業製薬社製）等を併用することができる。なお、上記反応性乳化剤は、上述したモノマー混合物に含まれる $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーには属さないものとする。

#### 【0047】

上記オニウム基を有する樹脂と上記 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物との質量比（オニウム基を有する樹脂の質量/ $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物の質量）は、5/95～50/50であることが好ましい。上記質量比が上記範囲外の場合、絶縁皮膜の外観が低下するおそれがある。

#### 【0048】

上記乳化重合においては、また、分子量を調節するために、ラウリルメルカプタンのようなメルカプタン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等のような連鎖移動剤を必要に応じて用いることができる。

#### 【0049】

上記乳化重合における反応温度は、開始剤により決定され、例えば、アゾ系開始剤では60～90℃であり、レドックス系では30～70℃で行うことが好ましい。一般に、反応時間は、1～8時間である。 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物の総量に対する開始剤の量は、一般に、下限0.1質量%、上限5質量%である。上記下限は、0.2質量%であることが好ましく、上記上限は、2質量%であることが好ましい。

#### 【0050】

本発明におけるカチオン電着塗料は、上述したようにして得られる架橋樹脂粒子を、塗料樹脂固形分に対して0.5～40質量%含有していることが好ましい。上記含有量が0.5質量%未満であると、エッジ部における被覆が不十分になるおそれがあり、40質量%を超えると、絶縁皮膜の外観が低下するおそれがある。上記含有量は、1～30質量%がより好ましい。

#### 【0051】

本発明の真四角線の塗装方法は、カチオン電着塗料を用いてカチオン電着塗装を行うことによって絶縁皮膜を形成する工程からなるものである。

本発明で使用するカチオン電着塗料は、上記架橋樹脂粒子を含んでなるものであるため、従来のカチオン電着塗料から得られる絶縁電線に比べて、より高い絶縁破壊電圧を有する絶縁電線を得ることができる。

#### 【0052】

本発明で使用するカチオン電着塗料は、電子により水和官能基が直接還元され、不導体化されることにより皮膜が析出する樹脂組成物を含有してなるものである。電圧の印加により引き起こされる陰極での析出機構は、上記式(1)で表されるものであり、これにより、皮膜が析出する。

#### 【0053】

本発明の真四角線の塗装方法において、上記樹脂組成物は、スルホニウム基とブ

ロパルギル基とを有するものであることが好ましい。スルホニウム基とプロパルギル基とを有する樹脂組成物を用いることによって、より高い絶縁破壊電圧を有する真四角線の絶縁電線を得ることができる。

#### 【0054】

上記樹脂組成物を構成する樹脂は、一分子中にスルホニウム基及びプロパルギル基の両者を有していてもよいが、必ずしもその必要はなく、例えば、一分子中にスルホニウム基又はプロパルギル基のいずれか一方だけを有していてもよい。この後者の場合には、樹脂組成物全体として、これら2種の硬化性官能基の全てを有している。即ち、上記樹脂組成物は、スルホニウム基及びプロパルギル基を有する樹脂からなるか、スルホニウム基だけを有する樹脂及びプロパルギル基だけを有する樹脂の混合物からなるか、又は、これらすべての混合物からなるものであってもよい。上記樹脂組成物は、上述の意味においてスルホニウム基及びプロパルギル基を有する。

#### 【0055】

上記スルホニウム基は、上記樹脂組成物の水和官能基である。スルホニウム基は、電着工程で一定以上の電圧又は電流を与えられると、電極上で電解還元反応を受けてイオン性基が消失し、不可逆的に不導体化することができる。

#### 【0056】

また、この電着工程においては、電極反応が引き起こされ、生じた水酸化物イオンをスルホニウム基が保持することにより電解発生塩基が電着被膜中に発生するものと考えられる。この電解発生塩基は、電着被膜中に存在する加熱による反応性の低いプロパルギル基を、加熱による反応性の高いアレン結合に変換することができる。

#### 【0057】

上記樹脂組成物の骨格となる樹脂としては特に限定されないが、エポキシ樹脂が好適に用いられる。上記エポキシ樹脂としては、例えば、上述のエポキシ樹脂を挙げることができる。

#### 【0058】

上記樹脂組成物は、上記エポキシ樹脂を骨格とする樹脂からなり、数平均分子量

は、下限 500、上限 20000 であることが好ましい。500 未満であると、電着工程の塗装効率が悪くなり、20000 を超えると、基板表面で良好な被膜を形成することができない。上記数平均分子量は樹脂骨格に応じてより好ましい分子量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、下限 700、上限 5000 であることが好ましい。

#### 【0059】

上記樹脂組成物中のスルホニウム基の含有量は、後述するスルホニウム基及びプロパルギル基の含有量の条件を満たした上で、上記樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 5 ミリモル、上限 400 ミリモルであることが好ましい。5 ミリモル／100 g 未満であると、十分な硬化性を発揮することができず、また、水和性、浴安定性が悪くなる。400 ミリモル／100 g を超えると、基板表面への被膜の析出が悪くなる。上記スルホニウム基の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物の固形分 100 g あたり、上記下限は、5 ミリモルであることが好ましく、10 ミリモルであることがより好ましい。また、上記上限は、250 ミリモルであることが好ましく、150 ミリモルであることがより好ましい。

#### 【0060】

上記樹脂組成物の有するプロパルギル基は、上記カチオン電着塗料において、硬化官能基として作用する。

上記樹脂組成物の有するプロパルギル基の含有量は、後述するスルホニウム基及びプロパルギル基の含有量の条件を満たした上で、上記樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 10 ミリモル、上限 495 ミリモルであることが好ましい。10 ミリモル／100 g 未満であると、十分な硬化性を発揮することができず、495 ミリモル／100 g を超えると、電着塗料として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。上記プロパルギル基の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂

組成物の固形分 100 g あたり、上記下限は、20 ミリモルであることがより好ましく、上記上限は、395 ミリモルであることがより好ましい。

#### 【0061】

上記樹脂組成物の有するスルホニウム基及びプロパルギル基の合計含有量は、樹脂組成物の固形分 100 g あたり、500 ミリモル以下であることが好ましい。500 ミリモル/100 g を超えると、樹脂が実際には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。上記樹脂組成物の有するスルホニウム基及びプロパルギル基の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラックレゾール型エポキシ樹脂の場合には、400 ミリモル以下であることがより好ましい。

#### 【0062】

上記樹脂組成物中のプロパルギル基の一部は、アセチリド化されていてもよい。アセチリドは、塩類似の金属アセチレン化物である。上記樹脂組成物中のアセチリド化されるプロパルギル基の含有量は、樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 0.1 ミリモル、上限 40 ミリモルであることが好ましい。0.1 ミリモル未満であると、アセチリド化による効果が充分発揮されず、40 ミリモルを超えると、アセチリド化が困難である。この含有量は、使用する金属に応じてより好ましい範囲を設定することが可能である。

#### 【0063】

上記アセチリド化されたプロパルギル基に含まれる金属としては、触媒作用を発揮する金属であれば特に限定されず、例えば、銅、銀、バリウム等の遷移金属を挙げることができる。これらのうち、環境適合性を考慮するならば、銅、銀が好ましく、入手容易性から、銅がより好ましい。銅を使用する場合、上記樹脂組成物中のアセチリド化されるプロパルギル基の含有量は、樹脂組成物の固形分 100 g あたり 0.1 ~ 20 ミリモルであることがより好ましい。

#### 【0064】

上記樹脂組成物中のプロパルギル基の一部をアセチリド化することにより、硬化触媒を樹脂中に導入することができる。このようにすれば、一般に、有機溶媒や

水に溶解又は分散しにくい有機遷移金属錯体を使用する必要がなく、遷移金属であっても容易にアセチリド化して導入可能であるので、難溶性の遷移金属化合物であっても自由に塗料組成物に使用可能である。また、遷移金属有機酸塩を使用する場合のように、有機酸塩がアニオンとして電着浴中に存在することを回避でき、更に、金属イオンが限外ろ過によって除去されることはなく、浴管理や電着塗料の設計が容易となる。

#### 【0065】

上記樹脂組成物には、所望により、炭素-炭素二重結合を含有させてもよい。上記炭素-炭素二重結合は、反応性が高いので硬化性を一層向上させることができる。

#### 【0066】

上記炭素-炭素二重結合の含有量は、後述するプロパルギル基及び炭素-炭素二重結合の含有量の条件を充たした上で、樹脂組成物の固形分100gあたり、下限10ミリモル、上限485ミリモルが好ましい。10ミリモル/100g未満であると、添加により十分な硬化性を発揮することができず、485ミリモル/100gを超えると、電着塗料として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。上記炭素-炭素二重結合の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物の固形分100gあたり、下限20ミリモル、上限375ミリモルであることが好ましい。

#### 【0067】

上記炭素-炭素二重結合を含有する場合、上記プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合の合計含有量は、樹脂組成物の固形分100gあたり、下限80ミリモル、上限450ミリモルの範囲内であることが好ましい。80ミリモル/100g未満であると硬化性が不十分となるおそれがあり、450ミリモル/100gを超えるとスルホニウム基の含有量が少なくなり、絶縁破壊電圧が不十分となるおそれがある。上記プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラ

ックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 100 ミリモル、上限 395 ミリモルであることがより好ましい。

#### 【0068】

また、上記炭素-炭素二重結合を含有する場合、上記スルホニウム基、プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合の合計含有量は、樹脂組成物の固形分 100 g あたり、500 ミリモル以下であることが好ましい。500 ミリモル/100 g を超えると、樹脂が実際には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。上記スルホニウム基、プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じて、より好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物の固形分 100 g あたり、400 ミリモル以下であることがより好ましい。

#### 【0069】

上記樹脂組成物は、例えば、一分子中に少なくとも 2 つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂に、エポキシ基と反応する官能基及びプロパルギル基を有する化合物を反応させて、プロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物を得る工程 (i)、工程 (i) で得られたプロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物中の残存エポキシ基に、スルフィド/酸混合物を反応させて、スルホニウム基を導入する工程 (ii) により好適に製造することができる。

#### 【0070】

上記エポキシ基と反応する官能基及びプロパルギル基を有する化合物（以下、「化合物 (A)」と称する）としては、例えば、水酸基やカルボキシル基等のエポキシ基と反応する官能基とプロパルギル基とをともに含有する化合物であってよく、具体的には、プロパルギルアルコール、プロパルギル酸等を挙げることができる。これらのうち、入手の容易性及び反応の容易性から、プロパルギルアルコールが好ましい。

#### 【0071】

上記樹脂組成物に、必要に応じて、炭素-炭素二重結合を持たせる場合には、上

記工程 (i) において、エポキシ基と反応する官能基及び炭素-炭素二重結合を有する化合物 (以下、「化合物 (B)」と称する) を、上記化合物 (A) と併用すればよい。上記化合物 (B) としては、例えば、水酸基やカルボキシル基等のエポキシ基と反応する官能基と炭素-炭素二重結合とをともに含有する化合物であってよい。具体的には、エポキシ基と反応する基が水酸基である場合、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアルコール、メタクリルアルコール等を挙げることができる。エポキシ基と反応する基がカルボキシル基である場合、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸；マレイン酸エチルエステル、フマル酸エチルエステル、イタコン酸エチルエステル、コハク酸モノ (メタ) アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ (メタ) アクリロイルオキシエチルエステル等のハーフエステル類；オレイン酸、リノール酸、リシノール酸等の合成不飽和脂肪酸；アマニ油、大豆油等の天然不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

#### 【0072】

上記工程 (i) においては、上記一分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂に上記化合物 (A) を反応させて、プロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物を得るか、又は、上記化合物 (A) と、必要に応じて、上記化合物 (B) とを反応させてプロパルギル基及び炭素-炭素二重結合を有するエポキシ樹脂組成物を得る。この後者の場合、工程 (i) においては、上記化合物 (A) と上記化合物 (B) とは、両者を予め混合してから反応に用いてもよく、又は、上記化合物 (A) と上記化合物 (B) とを別々に反応に用いてもよい。なお、上記化合物 (A) が有するエポキシ基と反応する官能基と、上記化合物 (B) が有するエポキシ基と反応する官能基とは同一であってもよく、異なってもよい。

#### 【0073】

上記工程 (i) において、上記化合物 (A) と上記化合物 (B) とを反応させる場合の両者の配合比率は、所望の官能基含有量となるように設定すればよく、例



えば、上述したプロパルギル基と炭素-炭素二重結合の含有量となるように設定すればよい。

#### 【0074】

上記工程 (i) の反応条件は、通常、室温又は 80～140℃にて数時間である。また、必要に応じて触媒や溶媒等の反応を進行させるために必要な公知の成分を使用することができる。反応の終了は、エポキシ当量の測定により確認することができ、得られた樹脂組成物の不揮発分測定や機器分析により、導入された官能基を確認することができる。このようにして得られる反応生成物は、一般には、プロパルギル基を一つ又は複数有するエポキシ樹脂の混合物であるか、又は、プロパルギル基と炭素-炭素二重結合とを一つ又は複数有するエポキシ樹脂の混合物である。この意味で、上記工程 (i) によりプロパルギル基、又は、プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合を有する樹脂組成物が得られる。

#### 【0075】

工程 (ii) においては、上記工程 (i) で得られたプロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物中の残存エポキシ基に、スルフィド/酸混合物を反応させて、スルホニウム基を導入する。スルホニウム基の導入は、スルフィド/酸混合物とエポキシ基を反応させてスルフィドの導入及びスルホニウム化を行う方法や、スルフィドを導入した後、更に、酸又はフッ化メチル、塩化メチル、臭化メチル等のアルキルハライド等により、導入したスルフィドのスルホニウム化反応を行い、必要によりアニオン交換を行う方法等により行うことができる。反応原料の入手容易性の観点からは、スルフィド/酸混合物を使用する方法が好ましい。

#### 【0076】

上記スルフィド及び酸としては特に限定されず、具体的には、上述のものを挙げることができる。

#### 【0077】

上記スルフィド/酸混合物における上記スルフィドと上記酸との混合比率は、通常、モル比率でスルフィド/酸 = 100/40～100/100程度が好ましい。

#### 【0078】

上記工程 (i i) の反応は、例えば、上記工程 (i) で得られたプロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物と、例えば、上述のスルホニウム基含有量になるように設定された所定量の上記スルフィド及び上記酸との混合物とを、使用するスルフィドの 5～10 倍モルの水と混合し、通常、50～90℃で数時間攪拌して行うことができる。反応の終了点は、残存酸価が 5 以下となることを目安とすればよい。得られた樹脂組成物中のスルホニウム基導入の確認は、電位差滴定法により行うことができる。

#### 【0079】

スルフィドの導入後にスルホニウム化反応を行う場合も、上記に準じて行うことができる。上述のように、スルホニウム基の導入を、プロパルギル基の導入の後に行うことにより、加熱によるスルホニウム基の分解を防止することができる。

#### 【0080】

上記樹脂組成物の有するプロパルギル基の一部をアセチリド化する場合は、上記工程 (i) で得られたプロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物に、金属化合物を反応させて、上記エポキシ樹脂組成物中の一部のプロパルギル基をアセチリド化する工程によって行うことができる。上記金属化合物としては、アセチリド化が可能な遷移金属化合物であることが好ましく、例えば、銅、銀又はバリウム等の遷移金属の錯体又は塩を挙げることができる。具体的には、例えば、アセチルアセトン銅、酢酸銅、アセチルアセトン銀、酢酸銀、硝酸銀、アセチルアセトンバリウム、酢酸バリウム等を挙げることができる。これらのうち、環境適合性の観点から、銅又は銀の化合物が好ましく、入手容易性の観点から、銅の化合物がより好ましく、例えば、アセチルアセトン銅が、浴管理の容易性に鑑み、好適である。

#### 【0081】

プロパルギル基の一部をアセチリド化する反応条件としては、通常、40～70℃にて数時間である。反応の進行は、得られた樹脂組成物が着色することや、核磁気共鳴スペクトルによるメチンプロトンの消失等により確認することができる。かくして、樹脂組成物中のプロパルギル基が所望の割合でアセチリド化する反応時点を確認して、反応を終了させる。得られる反応生成物は、一般には、プロ

バルギル基の一つ又は複数がアセチリド化されたエポキシ樹脂の混合物である。  
このようにして得られたプロバルギル基の一部をアセチリド化したエポキシ樹脂組成物に対して、上記工程 (i i) によってスルホニウム基を導入することができる。

#### 【0082】

なお、エポキシ樹脂組成物の有するプロバルギル基の一部をアセチリド化する工程と上記工程 (i i) とは、反応条件を共通に設定可能であるので、両工程を同時に行うことも可能である。両工程を同時に行う方法は、製造プロセスを簡素化することができるので有利である。

#### 【0083】

このようにして、プロバルギル基及びスルホニウム基、必要に応じて、炭素-炭素二重結合、プロバルギル基の一部がアセチリド化したものを有する樹脂組成物を、スルホニウム基の分解を抑制しつつ、製造することができる。なお、アセチリドは、乾燥状態で爆発性を有するが、水性媒体中で実施され、水性組成物として目的物質を得ることができるので、安全上の問題は発生しない。

#### 【0084】

上記カチオン電着塗料は、上述の樹脂組成物を含有しており、樹脂組成物自体が硬化性を有するので、上記カチオン電着塗料中において、硬化剤の使用は必ずしも必要ない。しかし、硬化性のさらなる向上のために使用してもよい。このような硬化剤としては、例えば、プロバルギル基及び炭素-炭素二重結合のうち少なくとも1種を複数個有する化合物、例えば、ノボラックフェノール等のポリエポキシドやペンタエリスリットテトラグリシジルエーテル等に、プロバルギルアルコール等のプロバルギル基を有する化合物やアクリル酸等の炭素-炭素二重結合を有する化合物を付加反応させて得た化合物等を挙げることができる。

#### 【0085】

また、上記カチオン電着塗料には、硬化触媒を必ずしも使用する必要はない。しかし、硬化反応条件により、更に硬化性を向上させる必要がある場合には、必要に応じて、通常用いられる遷移金属化合物等を適宜添加してもよい。このような化合物としては特に限定されず、例えば、ニッケル、コバルト、マンガン、パラ

ジウム、ロジウム等の遷移金属に対して、シクロペンタジエンやアセチルアセトン等の配位子や酢酸等のカルボン酸等が結合したもの等を挙げることができる。上記硬化触媒の配合量は、カチオン電着塗料中の樹脂固形分 100 g あたり、下限 0.1、上限 20 ミリモルであることが好ましい。

#### 【0086】

上記カチオン電着塗料には、アミンを配合することができる。上記アミンの配合により、電着過程における電解還元によるスルホニウム基のスルフィドへの変換率が増大する。上記アミンとしては特に限定されず、例えば、1級～3級の単官能及び多官能の脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン等のアミン化合物を挙げることができる。これらのうち、水溶性又は水分散性のものが好ましく、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の炭素数 2～8 のアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジメタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ピラジン、ピペリジン、イミダゾリン、イミダゾール等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、水分散安定性が優れているので、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のヒドロキシアミンが好ましい。

#### 【0087】

上記アミンは、直接、上記カチオン電着塗料中に配合することができる。従来の中和型アミン系の電着塗料では、遊離のアミンを添加すると、樹脂中の中和酸を奪うことになり、電着溶液の安定性が著しく悪化するが、本発明においては、このような浴安定性の阻害が生じることはない。

#### 【0088】

上記アミンの配合量は、カチオン電着塗料中の樹脂固形分 100 g あたり、下限 0.3 meq、上限 25 meq が好ましい。0.3 meq/100 g 未満であると、膜厚保持性が不十分になるおそれがあり、25 meq/100 g を超えると、添加量に応じた効果を得ることができず不経済である。上記下限は、1 meq

／100 gであることがより好ましく、上記上限は、15 meq／100 gであることがより好ましい。

#### 【0089】

上記カチオン電着塗料には、脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物を配合することもできる。上記脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物の配合により、得られる塗膜の耐衝撃性が向上する。上記脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物としては、樹脂組成物の固形分100 gあたりスルホニウム基5～400ミリモル、炭素数8～24の不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい脂肪族炭化水素基80～135ミリモル及び炭素数3～7の不飽和二重結合を末端に有する有機基及びプロパルギル基のうち少なくとも1種10～315ミリモルを含有し、かつ、スルホニウム基、炭素数8～24の不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい脂肪族炭化水素基及び炭素数3～7の不飽和二重結合を末端に有する有機基及びプロパルギル基の合計含有量が樹脂組成物の固形分100 gあたり500ミリモル以下であるものを挙げることができる。

#### 【0090】

上記カチオン電着塗料に対して、脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物を配合する場合、カチオン電着塗料中の樹脂固形分100 gあたり、スルホニウム基5～400ミリモル、炭素数8～24の不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい脂肪族炭化水素基10～300ミリモル及びプロパルギル基及び炭素数3～7の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計10～485ミリモルを含有し、かつ、スルホニウム基、炭素数8～24の不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい脂肪族炭化水素基及びプロパルギル基及び炭素数3～7の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計含有量が、カチオン電着塗料中の樹脂固形分100 gあたり、500ミリモル以下であり、上記炭素数8～24の不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい脂肪族炭化水素基の含有割合が、電着塗料中の樹脂固形分の3～30質量%であることが好ましい。

#### 【0091】

上記カチオン電着塗料に対して、脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物を配合する場合、スルホニウム基が5ミリモル／100 g未満であると、十分な硬化性を

発揮することができず、また、水和性、浴安定性が悪くなる。400ミリモル／100gを超えると、基板表面への被膜の析出が悪くなる。また、炭素数8～24の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基が80ミリモル／100g未満であると、耐衝撃性の改善が不十分であり、350ミリモル／100gを超えると、樹脂組成物の取扱性が困難となる。プロパルギル基及び炭素数3～7の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計が10ミリモル／100g未満であると、他の樹脂や硬化剤と組み合わせて使用する場合であっても、十分な硬化性を発揮することができず、315ミリモル／100gを超えると、耐衝撃性の改善が不十分となる。スルホニウム基、炭素数8～24の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基及びプロパルギル基及び炭素数3～7の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計含有量は、樹脂組成物の固形分100gあたり500ミリモル以下である。500ミリモルを超えると、樹脂が実際には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。

#### 【0092】

上記カチオン電着塗料は、更に、必要に応じて、通常のカチオン電着塗料に用いられるその他の成分を含んでいてもよい。上記その他の成分としては特に限定されず、例えば、顔料、防錆剤、顔料分散樹脂、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を挙げることができる。ただし上記成分の使用に際しては、絶縁破壊電圧の保持に留意して配合量を調整することが好ましい

#### 【0093】

上記顔料としては特に限定されず、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料；塩基性ケイ酸鉛、リンモリブデン酸アルミニウム等の防錆顔料；カオリン、クレー、タルク等の体質顔料等を挙げることができる。上記防錆剤としては、具体的には、亜リン酸カルシウム、亜リン酸亜鉛カルシウム、カルシウム担持シリカ、カルシウム担持ゼオライト等を挙げることができる。上記顔料と防錆剤との合計配合量は、カチオン電着塗料中、固形分として、下限0質量%、上限50質量%であることが好ましい。

#### 【0094】

上記顔料分散樹脂は上記顔料をカチオン電着塗料中に安定して分散させるために

用いられる。顔料分散樹脂としては、特に限定されるものではなく、一般に使用されている顔料分散樹脂を使用することができる。また、樹脂中にスルホニウム基と不飽和結合とを含有する顔料分散樹脂を使用してもよい。このようなスルホニウム基と不飽和結合とを含有する顔料分散樹脂は、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂とハーフブロック化イソシアネートとを反応させて得られる疎水性エポキシ樹脂に、スルフィド化合物を反応させるか、又は、上記樹脂に、一塩基酸及び水酸基含有二塩基酸の存在下でスルフィド化合物を反応させる方法等により得ることができる。上記非重金属防錆剤についても上記顔料分散樹脂によってカチオン電着塗料中に安定して分散させることができる。

#### 【0095】

上記カチオン電着塗料は、例えば、上記樹脂組成物に、必要に応じて、上述の各成分を混合し、水に溶解又は分散すること等により得ることができる。電着工程に使用する際には、不揮発分が下限5質量%、上限40質量%の浴液となるように調製されることが好ましい。また、電着塗料中のプロパルギル基、炭素-炭素二重結合及びスルホニウム基の含有量が、上述の樹脂組成物のところで示した範囲を逸脱しないように調製されることが好ましい。

#### 【0096】

本発明の真四角線の塗装方法において、上記電着塗装は、通常のカチオン電着塗装を行うことができる電着塗装装置を使用して行うことができ、例えば、電着手段と、洗浄手段と、加熱手段とを、この順に組み合わせた電線用カチオン電着塗装装置を用いて行うことができる。これにより、高い絶縁破壊電圧を有する真四角線の絶縁電線を効率的に得ることができる。なお、使用することができる電着塗装装置としては、被塗物である電線を水平に引きながら電着塗装を行う横型電着塗装装置、電着槽の底部から被塗物である電線を導入し、電着槽の上部へ引き出す縦型電着塗装装置を挙げることができる。

#### 【0097】

上記電着手段は、カチオン電着塗料を用いてカチオン電着塗装を行い、被塗物である電線の表面に皮膜を形成することを目的とするものである。上記電着手段としては、カチオン電着塗装を行うことができるものであれば特に限定されるもの

ではない。

#### 【0098】

上記電着手段は、例えば、上記カチオン電着塗料中に被塗物を浸漬して陰極とし、陽極との間に、通常、50～450Vの電圧を印加して行う方法を例示することができる。上記印加電圧が50V未満である場合、絶縁破壊電圧が低下するおそれがあり、電着が不十分となり、450Vを超える場合、消費電力が大きくなり、経済的でない。上記カチオン電着塗料を使用して上述の範囲内で電圧を印加すると、電着過程における急激な膜厚の上昇を生じることなく、素材の表面全体に均一な皮膜を形成することができる。上記電圧を印加する場合の上記カチオン電着塗料の浴液温度は、通常、10～45℃が好ましい。

#### 【0099】

上記洗浄手段は、カチオン電着塗料が付着した被塗物を洗浄し、電着液を除去することを目的とするものである。上記洗浄手段としては特に限定されず、通常の洗浄装置を使用することができ、例えば、電着液の限外濾過によって得られたろ液を洗浄液とし、電着被覆された被塗物を洗浄する装置を挙げることができる。また、上記加熱手段としては、具体的には、熱風乾燥炉、近赤外線加熱炉、遠赤外線加熱炉、誘導加熱炉等を挙げることができる。

#### 【0100】

本発明の真四角線の塗装方法を適用することができる被塗物（真四角線）としては、カチオン電着塗装を行うことが可能な導電性を示すものであれば特に限定されないが、例えば、鉄、銅、アルミニウム、金、銀、ニッケル、スズ、亜鉛、チタン、タングステン等及びこれらの金属を含む合金等からなる電線を挙げることができる。なかでも、銅、金、アルミニウム、鉄又はこれらを主体とする合金からなるものが好ましい。

#### 【0101】

上記真四角線の塗装方法は、真四角線に対して好適に適用することができるものであり、特に塗装が困難とされる断面形状におけるエッジ部の曲率が小さい真四角線にも好適に塗装することができる。なお、本明細書中における曲率とは、電線の断面におけるエッジ部及びエッジ部を挟む2つの辺において、（エッジ部の



曲線の半径/エッジ部を挟む2つの辺のうち短い方の辺の長さ) × 100で表されるものである。エッジ部の曲率が1~20%の被塗物に対して本発明の真四角線の塗装方法を適用すると、JIS C 3003の金属はく法に準拠した絶縁破壊電圧が2 kV以上を有する真四角線の絶縁電線を得ることができる。

#### 【0102】

本発明の真四角線の塗装方法により得られる真四角線の絶縁電線は、真四角線の表面全体、即ち、エッジ部を含む表面全体に絶縁皮膜が十分に形成されたものであり、絶縁破壊電圧をより高めたものである。従って、この塗装方法により得られる真四角線の絶縁電線は、高い絶縁破壊電圧を有するものとして好適に使用することができるものである。また、上記真四角線の絶縁電線は、製造の際に形状の変化が少ないため、真四角線が有する占積率を維持することができ、結果として、得られる絶縁電線の占積率を向上させることができる。このため、同容積の丸電線を用いる場合に比べて、性能を向上させることができる。このような真四角線の絶縁電線も本発明の1つである。

#### 【0103】

本発明は、カチオン電着塗料を用いてカチオン電着塗装を行うことによって絶縁皮膜を形成する工程からなる真四角線の塗装方法であって、上記カチオン電着塗料は、電子により水和官能基が直接還元され、不導体化されることにより皮膜が析出する樹脂組成物を含有してなるものであり、上記カチオン電着塗料は、架橋樹脂粒子を含有するものである。即ち、上記真四角線の塗装方法は、上記カチオン電着塗料が上記架橋樹脂粒子を含有するものであることにより、真四角線の平坦部だけでなくエッジ部においても、十分に被覆された絶縁皮膜を形成することができる。

#### 【0104】

従って、本発明の真四角線の塗装方法を用いることによって、高い絶縁破壊電圧を有する真四角線の絶縁電線を得ることができる。また、特に、上記樹脂組成物がスルホニウム基とプロパルギル基とを有するものである場合には、より高い絶縁破壊電圧を有する真四角線の絶縁電線を得ることができる。

#### 【0105】

また、得られる真四角線の絶縁電線の占積率が高くなるため、同容積の丸電線を用いる場合に比べて、性能を向上させることができる。従って、本発明の真四角線の塗装方法により得られる真四角線の絶縁電線は、高い絶縁破壊電圧を有するものとして各種用途に好適に用いることができるものである。

さらに、上記真四角線の絶縁電線から得られる巻き線は、占積率が高いために電線の断面積を大きくすることができ、大電流での利用が可能になる。また、巻かれた電線同士が面で接触するために放熱性を向上させることができ、電気抵抗を小さくすることができる。従って、高性能化、小型化、軽量化が可能になり、より大きな起磁力を得ることができる。上記巻き線は、ソレノイドコイル、トロイダルコイル等の各種コイルに利用することができる。

上記真四角線の絶縁電線から巻き線を得る方法としては特に限定されず、例えば、手動または巻き線機を利用して巻き型に、必要に応じて接着剤を用いながら絶縁電線を巻き付けていく方法等を挙げることができる。

#### 【0106】

##### 【実施例】

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。また実施例中、「部」は特に断りのない限り「質量部」を意味する。

#### 【0107】

##### 製造例 1 エポキシ基を有するアクリル樹脂の製造

反応容器にブチルセルソルブ 120 部を入れ 120℃ に加熱攪拌した。ここに t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 2 部及びブチルセルソルブ 10 部を混合した溶液とグリシジルメタクリレート 40 部、2-エチルヘキシルメタクリレート 150 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 50 部及び n-ブチルメタクリレート 65 部からなるモノマー混合物とを 3 時間で滴下した。30 分間エージングした後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.5 部及びブチルセルソルブ 5 部を混合した溶液を 30 分で滴下し、更に 2 時間のエージングを行い、不揮発分 42% のエポキシ基を有するアクリル樹脂 1 溶液を得た。ポリスチレン換算の GPC により求められた、このエポキシ基を有するアク

リル樹脂 1 は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ、ポリスチレン換算) 測定による数平均分子量は 11000 であった。

#### 【0108】

##### 製造例 2 4 級アンモニウム化剤 1 の製造

反応容器にイソホロンジイソシアネート 220 部、メチルイソブチルケトン 40 部、ジブチル錫ラウレート 0.22 部を加え、55℃で 2-エチルヘキサノール 135 部を滴下し、その後 60℃で 1 時間反応させてハーフブロック化イソシアネート溶液を得た。これを更に 80℃に加熱し、N,N-ジメチルアミノエタノール 90 部及びメチルイソブチルケトン 10 部を混合した溶液を 30 分間で滴下した。IR によりイソシアネート基が消失したことを確認した後、室温まで冷却してブロックイソシアネート基を有する 3 級アミンを得た。更に 50% 乳酸水溶液 180 部を加えて中和を行い、4 級アンモニウム化剤 1 の溶液を得た。

#### 【0109】

##### 製造例 3 4 級アンモニウム化剤 2 の製造

製造例 2 においてブロック剤として用いた 2-エチルヘキサノール 135 部の代わりにトリエチレングリコールモノメチルエーテル 160 部を用い、溶剤であるメチルイソブチルケトンの量を 40 部から 25 部に変更した以外は同様にして 4 級アンモニウム化剤 2 の溶液を得た。

#### 【0110】

##### 製造例 4 アンモニウム基を有するアクリル樹脂 1 の製造

反応容器にブチルセルソルブ 120 部を入れ 120℃に加熱攪拌した。ここに t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 2 部及びブチルセルソルブ 10 部を混合した溶液と、グリシジルメタクリレート 15 部、2-エチルヘキシルメタクリレート 50 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 40 部及び n-ブチルメタクリレート 15 部からなる溶解性パラメータが 10.1 であるモノマー混合物とを 3 時間で滴下した。30 分間エージングした後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.5 部及びブチルセルソルブ 5 部を混合した溶液を 30 分で滴下し、2 時間のエージングを行った後、冷却した。このエポキシ基を有するアクリル樹脂 2 は、GPC 測定により数平均分子量は 12000、重量

平均分子量は28000であった。ここにN, N-ジメチルアミノエタノール7部及び50%乳酸水溶液15部を加えて80℃で加熱攪拌することにより4級化を行った。酸価が1以下になり、粘度上昇が止まった時点で加熱を停止し、不揮発分30%のアンモニウム基を有するアクリル樹脂1溶液を得た。このアンモニウム基を有するアクリル樹脂1の1分子あたりのアンモニウム基の個数は6.0個であった。

#### 【0111】

製造例5 アンモニウム基を有するアクリル樹脂2の製造

製造例1で製造したエポキシ基を有するアクリル樹脂1を240部に、製造例2で製造した4級アンモニウム化剤1の溶液100部を加え、80℃で加熱攪拌して4級アンモニウム化を行った。酸価が1以下になり、粘度上昇が認められなくなった時点で加熱を停止し、不揮発分39%のアンモニウム基を有するアクリル樹脂2の溶液を得た。このアンモニウム基を有するアクリル樹脂2の1分子あたりのアンモニウム基の個数は8.5個であった。

#### 【0112】

製造例6 アンモニウム基を有するアクリル樹脂3の製造

製造例5において、4級アンモニウム化剤1の溶液100部に代えて、製造例3で製造した4級アンモニウム化剤2の溶液80部を用いた以外は同様にして、不揮発分36%のアンモニウム基を有するアクリル樹脂3溶液を得た。このアンモニウム基を有するアクリル樹脂3の1分子あたりのアンモニウム基の個数は4.0個であった。

#### 【0113】

製造例7 架橋樹脂粒子1の製造

反応容器に、製造例4で製造したアンモニウム基を有するアクリル樹脂1を20部と脱イオン水270部とを加え、75℃で加熱攪拌した。ここに2, 2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)1.5部の酢酸100%中和水溶液を5分かけて滴下した。5分間エージングした後、メチルメタクリレート30部を5分かけて滴下した。更に5分間エージングした後、アンモニウム基を有するアクリル樹脂1を70部と脱イオン水250部とを混合した溶液に

メチルメタクリレート 170 部、スチレン 40 部、*n*-ブチルメタクリレート 30 部、グリシジルメタクリレート 5 部及びネオペンチルグリコールジメタクリレート 30 部からなる  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を加え攪拌して得られたプレエマルジョンを 40 分かけて滴下した。60 分間エージングした後、冷却し、架橋樹脂粒子 1 の分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子 1 の分散液の不揮発分は 35%、pH は 5.0、体積平均粒子径は 100 nm であった。

#### 【0114】

##### 製造例 8 架橋樹脂粒子 2 の製造

反応容器に、製造例 5 で製造したアンモニウム基を有するアクリル樹脂 2 を 20 部と脱イオン水 300 部とを加え、75℃で加熱攪拌した。ここに 2, 2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン) 1 部の酢酸 100% 中和水溶液を 5 分かけて滴下した。5 分間エージングした後、メチルメタクリレート 25 部を 5 分かけて滴下した。更に 5 分間エージングした後、アンモニウム基を有するアクリル樹脂 2 を 55 部と脱イオン水 270 部とを混合した溶液にメチルメタクリレート 140 部、スチレン 30 部、*n*-ブチルメタクリレート 25 部、グリシジルメタクリレート 5 部及びネオペンチルグリコールジメタクリレート 25 部からなる  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を加え攪拌して得られたプレエマルジョンを 40 分かけて滴下した。60 分間エージングした後、冷却し、架橋樹脂粒子 2 の分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子 2 の分散液の不揮発分は 30%、pH は 5.5、体積平均粒子径は 100 nm であった。

#### 【0115】

##### 製造例 9 架橋樹脂粒子 3 の製造

製造例 8 において、乳化剤として用いたアンモニウム基を有するアクリル樹脂 2 の代わりにアンモニウム基を有するアクリル樹脂 3 を同量用いる以外は同じ手順により、架橋樹脂粒子 3 の分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子 3 の分散液の不揮発分は 30%、pH は 5.5、体積平均粒子径は 90 nm であった。

#### 【0116】

##### 製造例 10 架橋樹脂粒子 4 の製造

製造例 8 において、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物中のネオペンチル

グリコールジメタクリレートの量を25部から40部に変更した以外は同様の手順により、架橋樹脂粒子4の分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子4の分散液の不揮発分は30%、pHは5.0、体積平均粒子径は150nmであった。

#### 【0117】

製造例11 アンモニウム基を有するアクリル樹脂以外の乳化剤を用いた架橋樹脂粒子5の製造

反応容器に、乳化剤としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド7部を加え、これを脱イオン水300部に溶かして75℃で加熱攪拌した。ここに2, 2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)1部の酢酸100%中和水溶液を5分かけて滴下した。5分間エージングした後、メチルメタクリレート10部を5分かけて滴下した。更に5分間エージングした後、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド22部と脱イオン水270部とを混合した溶液にメチルメタクリレート140部、スチレン30部、n-ブチルメタクリレート25部、グリシジルメタクリレート5部及びネオペンチルグリコールジメタクリレート25部からなる $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を加え攪拌して得られたプレエマルジョンを40分かけて滴下した。60分間エージングした後、冷却し、不揮発分30%、pHは5.2、体積平均粒子径120nmの架橋樹脂粒子5の分散液を得た。

#### 【0118】

製造例12 非架橋樹脂粒子の製造

反応容器に、製造例4で製造したアンモニウム基を有するアクリル樹脂1を20部と脱イオン水300部とを加え、75℃で加熱攪拌した。ここに2, 2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)1部の酢酸100%中和水溶液を5分かけて滴下した。5分間エージングした後、メチルメタクリレート10部を5分かけて滴下した。更に5分間エージングした後、アンモニウム基を有するアクリル樹脂155部、脱イオン水270部の水溶液にメチルメタクリレート140部、スチレン30部、n-ブチルメタクリレート25部及びグリシジルメタクリレート5部からなる、ポリ(メタ)アクリレートを含有しない $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を加え攪拌して得られたプレエマルシヨ

ンを40分かけて滴下した。60分間エージングした後、冷却し、非架橋樹脂粒子の分散液を得た。得られた非架橋樹脂粒子の分散液の不揮発分は32.8%、pHは5.0、体積平均粒子径は106nmであった。

#### 【0119】

製造例13 スルホニウム基とプロパルギル基とを有するエポキシ樹脂組成物の製造

エポキシ当量200.4のエポトートYDCN-701（東都化成社製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂）100.0質量部にプロパルギルアルコール23.6質量部、ジメチルベンジルアミン0.3質量部を攪拌機、温度計、窒素導入管及び還流冷却管を備えたセパラブルフラスコに加え、105℃に昇温し、3時間反応させてエポキシ当量が1580のプロパルギル基を含有する樹脂組成物を得た。このものに銅アセチルアセトナート2.5質量部を加え50℃で1.5時間反応させた。プロトン（<sup>1</sup>H）NMRで付加プロパルギル基末端水素の一部が消失していることを確認した（14ミリモル/100g樹脂固形分相当量のアセチリド化されたプロパルギル基を含有）。このものに、1-（2-ヒドロキシエチルチオ）-2,3-プロパンジオール10.6質量部、氷酢酸4.7質量部、脱イオン水7.0質量部を入れ75℃で保温しつつ6時間反応させ、残存酸価が5以下であることを確認した後、脱イオン水43.8質量部を加え、目的の樹脂組成物溶液を得た。このものの固形分濃度は70.0質量%、スルホニウム価は28.0ミリモル/100gワニスであった。数平均分子量（ポリスチレン換算GPC）は2443であった。

#### 【0120】

製造例14 カチオン電着塗料の製造

製造例13で得られた樹脂組成物142.9部に脱イオン水157.1部を加えて、高速回転ミキサーで1時間攪拌後、固形分濃度が15重量%となるように水溶液を調製し、カチオン電着塗料を得た。

#### 【0121】

製造例15 カチオン電着塗料の製造

製造例13で得られた樹脂組成物142.9部及び脱イオン水157.1部、更

に、塗料中の樹脂固形分に対して20質量%となるように製造例7で得られた架橋樹脂粒子1の分散液を加え、高速回転ミキサーで1時間攪拌後、更に脱イオン水373.3部を加えた後、固形分濃度が15質量%となるように水溶液を調製し、カチオン電着塗料を得た。

#### 【0122】

製造例16～19 カチオン電着塗料の製造

製造例7で得られた架橋樹脂粒子1の分散液に代えて、それぞれ製造例8～11で得られた架橋樹脂粒子2～5の分散液としたこと以外は製造例15と同様にし、カチオン電着塗料を得た。

#### 【0123】

製造例20 カチオン電着塗料の製造

製造例7で得られた架橋樹脂粒子1の分散液に代えて、製造例12で得られた非架橋樹脂粒子の分散液としたこと以外は製造例15と同様にし、カチオン電着塗料を得た。

#### 【0124】

製造例21 架橋樹脂粒子6

滴下漏斗、温度計、窒素導入管、還流冷却管及び攪拌機を備えたセパラブルフラスコにイオン交換水289.6部及び製造例13で得られたエポキシ樹脂組成物を固形分が36.1%となるまで希釈した樹脂希釈液10.3部を仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気のもとで70℃に昇温した。このものに、イオン交換水20.0部、VA-061（和光純薬工業社製アゾ系重合開始剤）0.5部及び90%酢酸水溶液を0.3部からなる水溶液を5分かけて滴下した。スチレン80部、ジビニルベンゼン20部からなるモノマー混合液を、先と同じ樹脂希釈液20.5部及びイオン交換水130部に溶解させた乳化剤水溶液中に加え、ミキサーを用いて乳化させてプレエマルジョンを調製した。このようにして得られたプレエマルジョンを滴下漏斗から75分間にわたって均等に滴下を開始した。滴下終了後同温度でさらに60分間エージングした後、冷却し、イオン交換水を加えて不揮発分が20%の架橋樹脂粒子6の分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子6の分散液のpHは4.8、体積平均粒子径は100nmであった。



## 【0125】

## 製造例 22 カチオン電着塗料の製造

製造例 7 で得られた架橋樹脂粒子 1 の分散液に代えて、製造例 21 で得られた架橋樹脂粒子 6 の分散液とし、固形分が同量になるように調製したこと以外は製造例 15 と同様にして、カチオン電着塗料を得た。

## 【0126】

## 製造例 23 架橋樹脂粒子 7 の製造

滴下漏斗、温度計、窒素導入管、還流冷却管及び攪拌機を備えたセパラブルフラスコにイオン交換水 289.0 部、アクアロン HS-10 (第一工業製薬社製  $\alpha$ -スルホ- $\omega$ -[2-(1-プロペニル)-4-ノニルフェノキシ]ポリオキシエチレン ( $n=10$ ) アンモニウム塩) 10 部を仕込み、窒素雰囲気のもとで 80℃ に昇温した。スチレン 13 部、メチルメタクリレート 42 部、エチレングリコールジメタクリレート 45 部からなるモルマー混合液を、5.0 部のアクアロン HS-10 をイオン交換水 134.5 部に溶解させた乳化剤水溶液中に加え、ミキサーを用いて乳化させてプレエマルジョンを調製した。このようにして得られたプレエマルジョンと、過硫酸アンモニウム 0.5 部をイオン交換水 36.7 部に溶解させた開始剤水溶液とを別個の滴下漏斗から同時に滴下した。プレエマルジョンは 60 分間、開始剤水溶液は 75 分間にわたって均等に滴下を開始した。滴下終了後、同温度でさらに 60 分間エージングした後、冷却し、イオン交換水を加えて不揮発分が 15% の架橋樹脂粒子 7 の分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子 7 の分散液の pH は 7.3、体積平均粒子径は 80 nm であった。

## 【0127】

## 製造例 24 カチオン電着塗料の製造

製造例 7 で得られた架橋樹脂粒子 1 の分散液に代えて、製造例 23 で得られた架橋樹脂粒子 7 の分散液とし、固形分が同量になるように調製したこと以外は製造例 15 と同様にして、カチオン電着塗料を得た。

## 【0128】

## 実施例 1~6

製造例 15~19 及び 22 で得られた絶縁塗料組成物を、銅製の真四角線 (断面

形状が1辺0.3mmの正方形、曲率10%)に、下記に示した前処理手段、電着手段、洗浄手段及び加熱手段を行うことによって、四角線の表面に絶縁皮膜を形成した。

〔前処理手段〕

(1) 電線に対して、サーフパワー（日本ペイント社製）を用いて、処理温度45℃、処理時間60秒で、脱脂処理を行った。

(2) 脱脂処理後の電線に対して、スプレーにより30秒間水洗した。

〔電着手段〕

製造例15～19及び22で得られたカチオン電着塗料を電着液として貯められた電着槽に、水洗後の電線を、浴温度30℃、印加電圧100Vにおいて、5秒間浸漬し、カチオン電着塗装した（電線が陰極、対極が陽極で行った）。

〔洗浄手段〕

各浸漬時間により得られたカチオン電着塗装後の電線に対して、スプレーにより30秒間水洗することによって、電線に付着したカチオン電着塗料を除去した。

〔加熱手段〕

それぞれの洗浄後の電線に対して、熱風乾燥炉を用いて、190℃で25分間加熱することによって絶縁皮膜を形成し、真四角線の絶縁電線を得た。

【0129】

比較例1

製造例15のカチオン電着塗料に代えて、製造例14のカチオン電着塗料を用いたこと以外は、実施例1と同様にして真四角線の絶縁電線を得た。

【0130】

比較例2

製造例15のカチオン電着塗料に代えて、製造例20のカチオン電着塗料を用いたこと以外は実施例1と同様にして真四角線の絶縁電線を得た。

【0131】

実施例7

製造例15のカチオン電着塗料に代えて、製造例24のカチオン電着塗料を用いたこと以外は実施例1と同様にして絶縁電線を得た。

## 【0132】

## 参考例 1

真四角線に代えて、直径 0.4 mm の丸電線としたこと以外は実施例 1 と同様に  
して、丸電線の絶縁電線を得た。

## 【0133】

## 〔評価〕

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 で得られた真四角線の絶縁電線の絶縁破壊電圧を  
耐電圧絶縁試験器 MODEL 8525 (鶴賀電機社製) を用いて、JIS C  
3003 の金属はく法に準拠して評価した。結果を表 1 に示した。

さらに、実施例 1 及び参考例 1 で得られた絶縁電線を、直径 100 mm の巻き型  
に手動で 1000 回巻き付けて得られた巻き線の電気抵抗値を測定したところ、  
それぞれ 11  $\Omega$ 、16  $\Omega$  であった。

## 【0134】

【表 1】

	絶縁破壊電圧 (kV)
実施例 1	2.5
実施例 2	2.8
実施例 3	2.4
実施例 4	2.3
実施例 5	2.8
実施例 6	3.0
実施例 7	1.2
比較例 1	0.4
比較例 2	0.6

## 【0135】

表 1 から、実施例により得られた真四角線の絶縁電線は、比較例により得られた  
ものに比べて、高い絶縁破壊電圧を有することが示された。また、本発明の真四  
角線の絶縁電線から得られた巻き線は、丸電線から得られた巻き線と比較して、  
電気抵抗が小さいことがわかった。

## 【0136】

**【発明の効果】**

本発明の真四角線の塗装方法は、上述した構成よりなるので、高い絶縁破壊電圧を有する真四角線の絶縁電線を得ることができるものである。また、真四角線の絶縁電線は占積率が高くなるため、同容積の丸電線を用いる場合に比べて、性能を向上させることができ、例えば、マグネットワイヤ等として好適に用いることができる。従って、本発明の真四角線の塗装方法により得られる真四角線の絶縁電線は、高い絶縁破壊電圧を有するものとして各種用途に好適に用いることができるものである。

また、本発明の真四角線の絶縁電線から得られる巻き線は、電気抵抗が小さく、各種コイルに好適に利用できるものである。

**【図面の簡単な説明】**

【図 1】 本発明の真四角線の塗装方法により得られる真四角線の絶縁電線の概略図の一例。

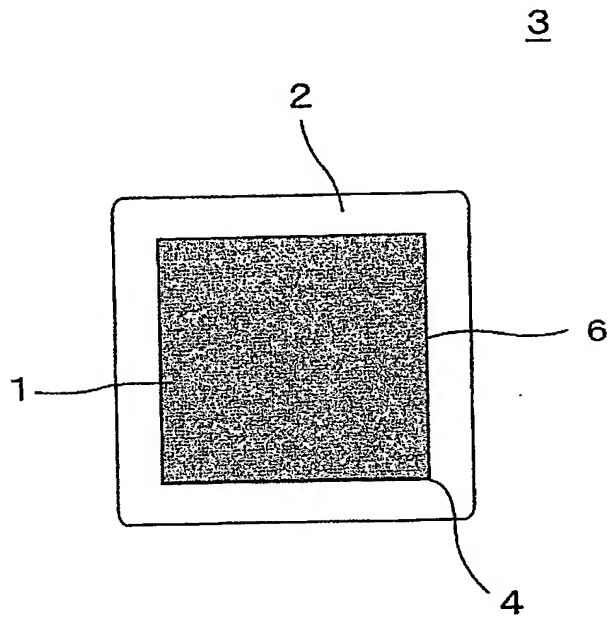
【図 2】 架橋樹脂粒子を用いない場合に得られる真四角線の絶縁電線の概略図の一例。

**【符号の説明】**

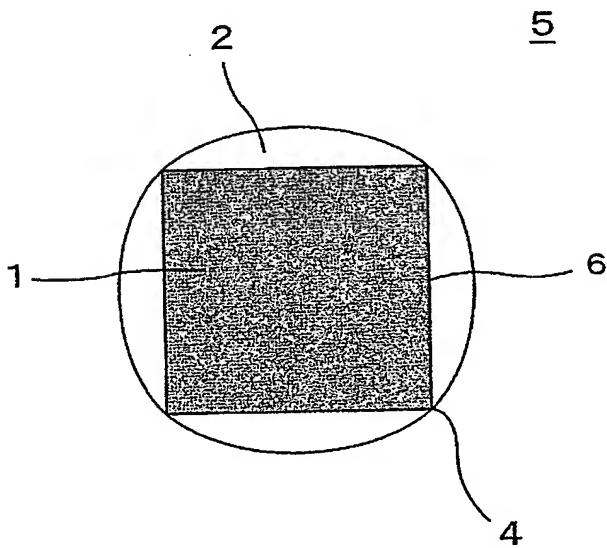
- 1 真四角線
- 2 絶縁皮膜
- 3 絶縁電線
- 4 エッジ部
- 5 真四角線の絶縁電線
- 6 平坦部

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い絶縁破壊電圧を有する真四角線の絶縁電線を得ることができる真四角線の塗装方法を提供する。

【解決手段】 カチオン電着塗料を用いてカチオン電着塗装を行うことによって絶縁皮膜を形成する工程からなる真四角線の塗装方法であって、上記カチオン電着塗料は、電子により水和官能基が直接還元され、不導体化されることにより皮膜が析出する樹脂組成物を含有してなるものであり、上記カチオン電着塗料は、架橋樹脂粒子を含有するものである真四角線の塗装方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-133693
受付番号	50300782766
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成15年 5月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 5月12日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 3 3 6 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 3 0 0 5 4 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

氏 名

日本ペイント株式会社



特願 2 0 0 3 - 1 3 3 6 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 8 1 4 6 8 5 0 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 月 1 8 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山形県寒河江市柴橋字台下 7 3 4 の 1

氏 名

後藤電子 株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**